

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОРРЕГИРОВАННУЮ ПРЕДЕЛЬНУЮ МОЛЯРНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОЛЕЙ МЕДИ (II)

Е. В. КОФАНОВА*

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев,
УКРАИНА

*email: alexina555@gmail.com

АНОТАЦІЯ Вивчення впливу властивостей розчинника на процеси іонної асоціації і іонної міграції у розчинах несиметричних електролітів здійснено в бінарних змішаних розчинниках, де основним компонентом є диметилсульфоксид, а допоміжними – хлоробензен і піридин. Процес активації іонної міграції сильно залежить від в'язкості розчинника, тому саме скорегована на в'язкість розчинника гранична молярна електропровідність $\lambda_0\eta$ дає змогу дійти висновків щодо впливу характеристик бінарного розчинника на величину граничної молярної електропровідності λ_0 .

Ключевые слова: розчин електроліту, розчинник, несиметричний електроліт, кислота Льюїса, іонна асоціація, кондуктометрия

АННОТАЦИЯ Изучение влияния свойств растворителя на процессы ионной ассоциации и ионной миграции в растворах несимметричных электролитов проводилось в двойных смешанных растворителях, где основным компонентом был диметилсульфоксид, а вспомогательными – хлорбензол и пиридин. Процесс активации ионной миграции сильно зависит от вязкости растворителя, поэтому именно скорректированная на вязкость растворителя предельная молярная электропроводность $\lambda_0\eta$ дает возможность сделать выводы о влиянии характеристик смешанного растворителя на величину предельной молярной электропроводности λ_0 .

Ключевые слова: раствор электролита, растворитель, несимметричный электролит, кислота Льюиса, ионная ассоциация, кондуктометрия

SOLVENT PROPERTIES INFLUENCE ON CORRECTED LIMITING MOLAR CONDUCTIVITY OF COPPER (II) SALTS

O. KOFANOVA*

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT Most of catalytic chemical processes are held in non-aqueous liquid media. So it is necessary to obtain reliable information about the solvent influence on the equilibrium in non-aqueous solutions. The problem of the solvent influence on the polyvalent electrolytes behavior in non-aqueous media has become extremely important for scientists. Thermodynamic characteristics of polyvalent electrolytes ion association process are important data for Lewis acids' relative force evaluation and their catalytic activity comparison. It allows us to make some conclusions about the solvent properties influence on the stage ion association of polyvalent electrolytes. So media effect on ion association of non-symmetrical electrolytes has been investigated in binary mixed solvents. It allows analyzing the solvent influence on the ion association of investigated electrolytes by means of changing the solvent composition. Dimethylsulfoxide has been chosen as a basic solvent and chlorobenzene and pyridine have been chosen as the second component of binary solvent. As ionic migration values strongly depend on solvent viscosity, it is considered that corrected on the viscosity limiting molar conductivity values $\lambda_0\eta$ give us more information about the mixed solvent composition dependence on limiting molar conductivity λ_0 . The analysis of changes of corrected limiting molar conductivity values $\lambda_0\eta$ with binary solvent composition, and also comparison of these dependences for CuCl_2 and $[\text{Cu(en)}_2]\text{Cl}_2$ solutions allows us to make a conclusion about the main influence of electrolyte system solvation characteristics on the ion migration process.

Keywords: electrolyte solution, solvent, asymmetric electrolyte, Lewis acid, ionic association, conductometry

Введение

За последние годы изучение свойств несимметричных электролитов привлекает все большее внимание исследователей и практиков. Это обусловлено тем, что многие из электролитов такого типа широко

используются при осуществлении процессов органического синтеза, в гальванике и катализе.

Одним из наиболее чувствительных методов определения ионного состава растворов электролитов, констант ионной ассоциации и величин ионной миграции

электролитов является метод кондуктометрии. Однако, на фоне интенсивных исследований, посвященных кондуктометрическому изучению неводных электролитных систем, отмечается существенное отставание теоретических основ и количественного описания электропроводности растворов несимметричных электролитов. Это обусловлено тем, что проблема интерпретации кондуктометрических данных для таких систем очень сложна [1–2].

Цель работы

Целью работы является разработка теоретико-экспериментальных вопросов изучения влияния растворителя на процессы ионной ассоциации и ионной миграции солей меди (II) в неводных средах.

Изложение основного материала

Изучение влияния растворителя на термодинамику равновесных и транспортных процессов является важным направлением современной теории растворов. Применительно к растворам электролитов проблема заключается в изучении связей микро- (радиус ионов электролита, размеры участвующих в сольватации молекул, их дипольный момент и др.) и макрохарактеристик систем (диэлектрическая проницаемость и вязкость растворителя, энергия специфической сольватации и др.) с термодинамическими характеристиками процессов ионной ассоциации и активации ионной миграции. Для растворов несимметричных электролитов данная проблема до сих пор изучена недостаточно.

Как известно, в большинстве жидких систем, образованных несимметричными электролитами и неводными растворителями, необходимо учитывать ионную ассоциацию. Первый продукт такой ассоциации – ион, который вносит вклад, как в электропроводность, так и в межионные взаимодействия в растворе. То есть сложность представляет собой моделирование даже двухионной электролитной системы, не говоря уж о системе с большим количеством разнородных (и разнозарядных) ионов.

И хотя кондуктометрия является одним из наиболее распространенных методов изучения электролитных систем, большая часть работ посвящена изучению симметричных электролитов, где ионы имеют одинаковые заряды, а растворы содержат только два типа ионов. Для описания таких систем предложено достаточно большое количество теорий и уравнений электропроводности, однако ни одно

из этих уравнений не может быть непосредственно использовано для описания электролитных систем, содержащих несимметричные электролиты [3–5].

В нашем исследовании в качестве неводных растворителей использованы диметилсульфоксид (ДМСО) (базовый растворитель), пиридин (Py) и хлорбензол (ХБ). Все растворители очищали по описанным в литературе методикам до совпадения их физических констант с литературными данными (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, коэффициент преломления, удельная электропроводность). Контролировалось также содержание воды в растворителях, которое не превышало 0,01 масс. %.

В качестве несимметричных электролитов взяты соли меди (II) – хлорид меди CuCl_2 , полученный согласно методике [6], и хлорид диэтилендиаминового комплекса меди (II) $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, полученный аналогично методике [7] из CuCl_2 . Исходные растворы электролитов готовились весовым методом с учетом поправки на взвешивание в воздухе. При приготовлении смесей и проведении измерений особое внимание уделялось герметизации сосудов, тщательному изолированию их от влаги воздуха. Погрешность приготовления растворов определялась величиной минимальной навески и не превышала 0,3 %; суммарная погрешность определения величин молярной электропроводности была не выше 1 %.

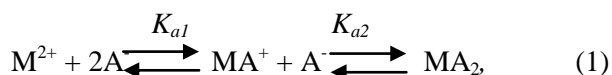
Исследование изменения величин электропроводности растворов во времени, а также температурного гистерезиса показали отсутствие нежелательного химического взаимодействия между компонентами во всех изучаемых растворах. Данные физико-химического анализа изученных смешанных растворителей также свидетельствуют о том, что во всех системах отсутствует химическое взаимодействие с образованием новых соединений.

Обсуждение результатов

Изучение ионной ассоциации электролитов кондуктометрическим методом связано с проблемой выбора уравнения электропроводности, которое наиболее точно описывает экспериментальные зависимости $\lambda = f(c)$ и обеспечивает расчет адекватных значений предельных молярных электропроводностей и констант ионной ассоциации. Как показано в наших ранних работах [3–5], в литературе содержится незначительное

число данных одновременно по двум константам ступенчатой ассоциации для 2–1 или 1–2 электролитов, не говоря уж о константах ассоциации электролитов, содержащих ионы с большим зарядом. Поэтому в основу расчета предельных молярных электропроводностей и констант ионной ассоциации положена предложенная нами методика обработки кондуктометрических экспериментальных данных для растворов несимметричных электролитов [8].

В частности, для равновесия, описываемого схемой:



где K_{a1} и K_{a2} – константы ионной ассоциации по первой и второй ступеням, соответственно, молярная электропроводность λ записывается следующим уравнением:

$$\lambda = [\lambda_{01} - (A_1 \cdot \lambda_{01} + B_1) I^{1/2}] \cdot c_1 / c_0 + [\lambda_{02} - (A_2 \cdot \lambda_{02} + B_2) I^{1/2}] \cdot c_2 / c_0, \quad (2)$$

где c_0 – молярная концентрация электролита; λ_{01} и λ_{02} – предельные молярные электропроводности первой и второй ступеней ассоциации, соответственно; $\lambda_{0i} = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$; λ_{0+} – предельная молярная электропроводность i -го катиона; λ_{0-} – предельная молярная электропроводность аниона; A_i , B_i – коэффициенты Онзагера; c_1 , c_2 – молярные концентрации катионов MA^+ и M^{2+} , соответственно; I – ионная сила раствора.

Значения коэффициентов Онзагера для изучаемых 2–1 электролитов рассчитывались по уравнениям [8]:

$$A = (Q \cdot 11,8271 A_{11}) / (1 + Q)^{1/2};$$

$$B = 2,5981 B_{11},$$

$$\begin{aligned} \text{где } A_{11} &= 820400 / (\varepsilon T)^{3/2}; \\ B_{11} &= 82,501 / (\eta (\varepsilon T)^{1/2}); \\ Q &= 2 / (3 (1 + \lambda_{0-} / \lambda_0)); \\ P &= 3 / (4 (1 + 2\lambda_{0-} / \lambda_0)). \end{aligned}$$

Следует отметить, что для 2–1 электролита коэффициенты Онзагера являются функциями от величин предельной молярной электропроводности аниона λ_{0-} и предельной молярной электропроводности электролита λ_0 . [8] При этом на примере системы $CuCl_2$ – ДМСО продемонстрируем, что λ_{01} и λ_{02} , а также K_{a1} и K_{a2} несильно отличаются даже для

граничных условий $\lambda_{0-} = 0,1\lambda_0$ и $\lambda_{0-} = 0,9\lambda_0$ (табл. 1).

Таблица 1 – Величины предельных молярных электропроводностей и констант ионной ассоциации в системе $CuCl_2$ – ДМСО для граничных и расчетных условий

Условие	λ_{01}	λ_{02}	K_{a1}	K_{a2}
	См ² ·м ² /кмоль			
$\lambda_0=0,1$ λ_0	36,4	87,18	11,4	6,40
$\lambda_0=0,5$ λ_0	36,6	87,18	11,5	6,41
$\lambda_0=0,9$ λ_0	36,5	87,18	11,4	6,35

Из уравнения (2) следует, что молярная электропроводность λ зависит от величин предельных молярных электропроводностей по первой и второй ступеням ассоциации λ_{01} , λ_{02} , и от молярных концентраций катионов MA^+ и M^{2+} c_1 и c_2 , которые, в свою очередь, зависят от констант равновесий K_{a1} и K_{a2} и от концентрации раствора электролита c_0 . Таким образом, определение неизвестных величин λ_{01} и λ_{02} , K_{a1} и K_{a2} на основании уравнения (2) можно провести путем нахождения минимума целевой функции по методу наименьших квадратов:

$$\sigma = \left[\sum_{j=1}^{NT} (\lambda_{\text{exp},j} - \lambda_{\text{calc},j})^2 / (NT-2) \right]^{1/2},$$

где NT – количество экспериментальных точек изотермы электропроводности $\lambda = f(c)$; $\lambda_{\text{exp},j}$ – экспериментальные значения молярной электропроводности; $\lambda_{\text{calc},j}$ – расчетные значения молярной электропроводности, рассчитанные по уравнению (2).

Нахождение минимума целевой функции $\sigma = \psi(K_{a1}, K_{a2}, \lambda_{01}, \lambda_{02})$ практически невозможно без использования методов нелинейного программирования, поскольку по уравнению (2) величины K_{a1} и K_{a2} связаны нелинейно. Кроме того, применение методов оптимизации предусматривает задание интервала поиска либо начальных значений констант ассоциации. Поэтому поиск минимума целевой функции проводился нами в интервале величин констант от 10^{-10} до 10^{+10} с использованием метода покоординатного спуска [9; 10].

Расчет концентраций ионов MA^+ и M^{2+} c_1 и c_2 проводили методом решения системы нелинейных уравнений, в которую входят выражения для констант равновесий через закон действующих масс, а также уравнения

электронейтральности и сохранения массы [11]. Предлагаемый метод позволяет одновременно определить обе константы ассоциации несимметричных электролитов типа 2–1 или 1–2. Корректность подхода апробирована на литературных данных по электропроводности несимметричных электролитов как в водных, так и в неводных средах [12–14].

Влияние растворителя на электропроводность раствора электролита складывается из влияния его вязкости, диэлектрической проницаемости и специфического взаимодействия с ионами электролитной системы. Вязкость растворителя определяет подвижность ионов, а диэлектрические свойства среды влияют на ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия. Причем, последние воздействуют не только на скорость миграции ионов, но и на притяжение между разноименными ионами и, следовательно, на степень их связывания в ионные пары. Специфическая сольватация ионов влияет как на подвижность, так и на ассоциацию ионов. Поэтому преимуществом смешанного растворителя является возможность выявить соотносительное влияние физических и химических свойств растворителя на характеристики процесса ионной ассоциации (хлорбензол, например, слабое основание, а пиридин – сильное).

На основе анализа уравнения Измайлова [15], работ по изучению электропроводности 1–1 электролитов и зависимостей, полученных нами [3–5; 8; 11], делаем вывод о сохранении линейной экспоненциальной зависимости констант ступенчатой ассоциации от обратной диэлектрической проницаемости в изученных системах или на тех интервалах значений диэлектрической проницаемости, где энергия сольватации остается постоянной. Однако, в связи с тем, что величина ионной миграции сильно зависит от вязкости растворителя η , считается, что именно коррелированная на вязкость предельная молярная электропроводность $\lambda_0\eta$ дает более наглядную характеристику зависимости предельной молярной электропроводности λ_0 от состава смешанного растворителя. В табл. 2 и 3 приведены логарифмы коррелированной предельной молярной электропроводности $\lambda_{01}\eta$ для растворов CuCl_2 и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ в изученных смешанных растворителях.

Таблица 2 – Коррелированная предельная молярная электропроводность CuCl_2 в двойных смешанных растворителях ($\lambda_{01} \cdot 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$; $\eta \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$)

Растворитель	$\ln(\lambda_{01}\eta)$		
	298,15 K	308,15K	323,15K
ДМСО–Ру (молярн. % ДМСО)			
100	-2,9	-3,0	-3,1
93,6	-4,0	-4,5	-4,9
81,0	-4,1	-4,6	-5,0
70,7	-4,2	-4,7	-5,2
50,3	-4,4	-5,0	-5,6
29,0	-4,9	-5,6	-6,2
20,5	-5,1	-5,9	-6,6
12,3	-5,5	-6,3	-7,3
ДМСО–ХБ (молярн. % ХБ)			
5,50	-3,1	-3,2	-3,4
8,00	-3,1	-3,3	-3,6
12,1	-3,3	-3,5	-3,8
14,6	-3,5	-3,7	-4,0
18,3	-3,7	-3,9	-4,2
20,5	-3,7	-4,0	-4,4
29,1	-4,2	-4,6	-5,0

Проанализированные нами изотермы зависимостей $\ln(\lambda_{01}\eta)$ от $1/\epsilon$ для исследуемых систем показали, что величины $\ln(\lambda_{01}\eta)$ во всех случаях уменьшаются с падением диэлектрической проницаемости (постоянство вальденовского произведения не соблюдается). При этом зависимости $\ln(\lambda_{01}\eta) = f(1/\epsilon)$ для растворов CuCl_2 и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ в смешанном растворителе с практически постоянной энергией сольватации ДМСО–ХБ в соответствии с [16] линейны. В растворителе ДМСО–Ру наблюдаются изломы на зависимостях $\ln(\lambda_{01}\eta) = f(1/\epsilon)$, отвечающие прохождению в данных системах процессов пересольватации катионов CuCl^+ и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$.

После завершения процесса пересольватации в смешанном растворителе ДМСО–Ру также наблюдается линейное уменьшение величин $\ln(\lambda_{01}\eta)$ с ростом содержания пиридина, что связано, с одной стороны, с увеличением размеров мигрирующих катионов, а, с другой стороны, падением диэлектрической проницаемости и усилением электростатических взаимодействий, приводящих к увеличению степени сольватации. Наблюдаемые изменения хорошо согласуются с результатами изменения констант ионной ассоциации по второй ступени [11].

Таблица 3 – Корректированная предельная молярная электропроводность $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ в двойных смешанных растворителях ($\lambda_{01} \cdot 10 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$; $\eta \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$)

Растворитель	$\ln(\lambda_{01} \eta)$		
	298,15 K	308,15K	323,15K
ДМСО–Ру (мольн. % Ру)			
9,30	1,6	1,5	1,4
20,3	0,4	-0,1	-0,2
29,5	-1,6	-2,1	-2,8
43,4	-4,8	-5,5	-6,0
47,8	-6,2	-6,2	-6,2
55,1	-6,2	-6,4	-6,6
60,1	-6,3	-6,6	-6,9
64,7	-6,5	-6,7	-7,1
69,4	-6,6	-6,9	-7,6
74,9	-6,7	-7,2	-7,8
80,1	-6,8	-7,4	-8,5
ДМСО–ХБ (мольн. % ХБ)			
0,00	2,7	2,6	2,5
5,50	2,4	2,3	2,1
10,0	2,2	2,1	1,8
14,7	1,9	1,7	1,4
18,0	1,7	1,4	1,1
26,1	1,1	0,7	0,2

Величины корректированной предельной молярной электропроводности $\lambda_{01} \eta$ в чистом диметилсульфоксиде для растворов $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ больше, чем для растворов CuCl_2 . В растворителе ДМСО–ХБ эта закономерность сохраняется на всем исследованном интервале концентраций. В растворителе же ДМСО–Ру после завершения процессов пересольватации катионов CuCl^+ и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$ величины $\lambda_{01} \eta$ для комплекса лежат ниже, чем для хлорида меди. Это обусловлено тем, что в чистом ДМСО катион $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$, имеющий достаточно большой кристаллографический радиус, сольватирован мало, результатом чего является превышение среднего эффективного радиуса сольватированного ДМСО CuCl^+ над радиусом $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$. То есть молекулы этилендиамина в комплексе достаточно сильно экранируют катион меди, защищая его от взаимодействия с растворителем. Это и обусловило меньшую подвижность CuCl^+ по сравнению с подвижностью иона $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$.

По мере прохождения процесса пересольватации катионов пиридином происходит увеличение эффективных радиусов ионов $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$ и CuCl^+ , но в этом случае превышения не наблюдается. То есть $r_{s,+}$ для иона $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$, сольватированного пиридином, остается больше $r_{s,+}$ сольва-тированного катиона CuCl^+ .

Следовательно, и подвижность катиона $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$ должна уменьшаться сильнее по сравнению с подвижностью катиона CuCl^+ (табл. 2 и 3). Этот вывод хорошо согласуется с анализом величин констант ступенчатой ионной ассоциации [11]. Причем, процесс пересольватации для катиона CuCl^+ завершается при введении достаточно малых добавок пиридина, чего нельзя сказать о процессе пересольватации комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}^+$.

Анализ зависимостей $\ln(\lambda_{01} \eta) = f(1/\epsilon)$ показал, что тангенсы углов наклона для CuCl_2 и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ в смешанном растворителе ДМСО–Ру весьма близки, тогда как при переходе к растворителю ДМСО–ХБ они сильно различаются. Это свидетельствует о больших размерах сольватированных ионов в смешанном растворителе ДМСО–ХБ. Отметим, что уменьшение диэлектрической проницаемости ведет к уменьшению ионной подвижности, а повышение основности растворителя может сказываться двояко в зависимости от тенденции в изменении радиусов мигрирующих ионов вследствие процесса пересольватации. Этот вывод хорошо иллюстрируется ходом зависимостей $\ln(\lambda_{01} \eta) = f(1/\epsilon)$ для растворов обоих электролитов в смешанном растворителе ДМСО–Ру [11].

Выводы

Таким образом, анализ изменений величин корректированной на вязкость растворителя предельной молярной электропроводности с составом двойного смешанного растворителя, а также сопоставление зависимостей для растворов электролитов CuCl_2 и $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ в изученных системах позволяет утверждать, что основное влияние на величины ионной миграции оказывают сольватационные характеристики электролитной системы. И наиболее существенно это влияние сказывается на изменении термодинамических характеристик процесса активации ионной миграции, что будет продемонстрировано в дальнейших исследованиях.

Список литературы

- 1 **Pethybridge, A. D.** Interpretation of conductance studies on non-aqueous solutions of unsymmetrical electrolytes / **A. D. Pethybridge** // *Pure and Appl. Chem.*. – 1990. – V. 58, N 8. – P. 1163–1170.
- 2 **Apelblat, A.** Representation of electrical conductances for polyvalent electrolytes by the Quint-Viallard conductivity equation. Universal curves of limiting conductances and Walden products of electrolytes in mixed solvents. Part 5.

- Symmetrical 2:2, 3:3 and unsymmetrical 1:2, 2:1 and 1:3 type electrolytes / **Alexander Apelblat** // *J. of Solution Chem.* – 2011. – Vol. 9, N 40. – 1544–1562.
- 3 **Кофанова, Е. В.** Ионная ассоциация и ионная миграция несимметричных электролитов в двойных смешанных растворителях / **Е. В. Кофанова, В. Л. Чумак** // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. 58. – № 12. – С. 1078–1081.
- 4 **Кофанова, О. В.** Порівняння відносної сили несимметричних електролітів у змішаному розчиннику диметилсульфоксид–хлоробензен / **О. В. Кофанова, В. Л. Чумак, Л. П. Антоненко, А. В. Підгорний** // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т. 58. – № 12. – С. 1078–1081.
- 5 **Фиалков, Ю. Я.** Влияние растворителя на термодинамику процесса ионной ассоциации и ионной миграции в растворах несимметричных электролитов / **Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак, Е. В. Кофанова** // *Химия неводных растворов.* – 1992. – Т. 1. – № 1. – С. 77–90.
- 6 Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. **Г. Брауэра.** – М.: Издательство, 1956. – 896 с.
7. **Батыр Д. Г.** Координационные соединения марганца (II) с этилендиамином и исследование их каталитических свойств // **Д. Г. Батыр, В. Г. Исак, А. А. Кириенко, Э. В. Попа** // *Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по хим. невод. растворов неорганич. и комплексн. соед. (Ростов-на-Дону).* – 1985. – С. 66–67.
- 8 **Фиалков, Ю. Я.** Расчет параметров процесса ионной ассоциации в растворах несимметричных электролитов / **Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак, Е. В. Кофанова** // *Электрохимия.* – 1989. – Т. 50. – № 12. – С. 1595–1598.
- 9 **Форсайт, Дж.** Машинные методы математических вычислений / **Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер.** – М.: Мир, 1980. – 279 с.
- 10 **Химмельблау, Д.** Прикладное нелинейное программирование / **Д. Химмельблау.** – М.: Мир, 1975. – 534 с.
- 11 **Kofanova, O. V.** Ion association of the polyvalent electrolytes in non-aqueous systems / **O. V. Kofanova, V. L. Chumak, M. R. Maksimyuk, L. P. Antonenko** // *Bich. Nau. asiau. un-tu (HAU).* – 2011. – № 3 (48). – С. 169–171.
- 12 **Pethybridge, A. D.** Study of association in unsymmetrical electrolytes be conductance measurements. Part 1. Non-aqueous solutions / **A. D. Pethybridge** // *Z. Phys. Chem., Neue Folge.* – 1982. – V. 133, N 2. – P. 143–158.
- 13 **Libuś, W.** Electrical conductances and coordination states of divalent transition metal perchlorates in dimethyl sulfoxide solution / **W. Libuś, M. Pilarszyk** // *Bull. acad. Polon. Sci., ser. sci. chim.* – 1972. – V. 20, N 6. – P. 539–547.
- 14 **McCallum, C.** Conductance of acids in dimethylsulfoxide.–II. Conductance of some strong acids in DMSO at 25°C / **C. McCallum** // *Electrochimica Acta.* – 1975. – V. 20, N 4. – P. 815–818.
- 15 **Измайлов, Н. А.** Электрохимия растворов / **Н. А. Измайлов;** [изд. 3-е, испр.].–М.: Химия, 1976.–488 с.
- 16 **Фиалков, Ю. Я.** Физическая химия неводных растворов / **Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко.** – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
- / **A. D. Pethybridge** // *Pure and Appl. Chem.* – 1990. – V. 58, N 8. – P. 1163–1170.
- 2 **Apelblat, A.** Representation of electrical conductances for polyvalent electrolytes by the Quint-Viallard conductivity equation. Universal curves of limiting conductances and Walden products of electrolytes in mixed solvents. Part 5. Symmetrical 2:2, 3:3 and unsymmetrical 1:2, 2:1 and 1:3 type electrolytes / **Alexander Apelblat** // *J. of Solution Chem.*, 2011, 40(9), 1544–1562.
- 3 **Kofanova, E. V., Chumak, V. L.** An ion association and ionic migration of asymmetrical electrolytes in the binary mixed solvents. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 1992, 12 (58), 1078–1081.
- 4 **Kofanova, O. V., Chumak, V. L., Antonenko, L. P., Pidgornij, A. V.** Comparison of relative force of asymmetrical electrolytes in the mixed solvent dimethylsulfoxid–chlorobenzene. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 1992, 12(58), 1078–1081.
- 5 **Fialkov, Ju. Ja., Chumak, V. L., Kofanova, E. V.** Solvent influence on thermodynamics of ion association and ion migration processes migration in asymmetrical electrolytes solutions. *Himija nevodnyh rastvorov*, 1992, 1(1), 77–90.
- 6 The guidance for preparative inorganic chemistry / **G. Brauer**, Ed., M.: Izdatinlit, 1956, 896.
7. **Batyr, D. G., Isak, V. G., Kirienko, A. A., Popa, Je. V.** Coordination compounds of Manganese (II) with ethylenediamine and investigation of their catalytic properties. *Teisy dokladov V Vsesojuznogo soveshhanija po himii nevodnyh rastvorov neorganicheskikh i kompleksnyh soedinenij (Rostov-na-Donu)*, 1985, 66–67.
- 8 **Fialkov, Ju. Ja., Chumak, V. L., Kofanova, E. V.** Calculation of ion association process parameters in solutions of asymmetrical electrolytes. *Jelektrochimija*,
- 9 **Forsajt, Dzh., Mal'kol'm, M., Mouler, K.** Machine methods of mathematical calculations, M.: Mir, 1980, 279.
- 10 **Himmel'blau, D.** An applied non-linear programming, M.: Mir, 1975, 534.
- 11 **Kofanova, O. V., Chumak, V. L., Maksimyuk, M. R., Antonenko, L. P.** Ion association of the polyvalent electrolytes in non-aqueous systems. *Visnik Nacional'nogo aviacijnogo universitetu (NAU)*, 2011, 3(48), 169–171.
- 12 **Pethybridge, A. D.** Study of association in unsymmetrical electrolytes be conductance measurements. Part 1. Non-aqueous solutions. *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 1982, 2(133), 143–158.
- 13 **Libuś, W., Pilarszyk, M.** Electrical conductances and coordination states of divalent transition metal perchlorates in dimethyl sulfoxide solution. *Bull. acad. Polon. Sci., ser. sci. chim*, 1972, 6(20), 539–547.
- 14 **McCallum, C.** Conductance of acids in dimethyl sulfoxide.–II. Conductance of some strong acids in DMSO at 25°C. *Electrochimica Acta*, 1975, 4(20), 815–818.
- 15 **Izmajlov, N. A.** Electrochemistry of solutions; [изд. 3-е, испр.]. M.: Himija, 1976.–488.
- 16 **Fialkov, Ju. Ja., Zhitomirskij, A. N., Tarasenko, A. N.** Physical chemistry of non-aqueous solutions. L.: Himija, 1973, 376.

References

- 1 **Pethybridge, A. D.** Interpretation of conductance studies on non-aqueous solutions of unsymmetrical electrolytes

Надійшла (received) 5.03.2015